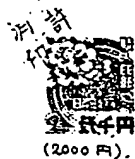


Best Available Copy

8-91060 (2)
られる化合物は
を有する塩類、
する中間体とし

更に具体的に記

フラーンの製法：
)-2-(3,
ヒドラジン1.0
し、150℃ま
カリウム1.0g
採った後、反応
一夜放置する。
メタノールより
0.4g (収率70
110℃



特 許 願 (H) 特許法第38条ただし書
の規定による特許出願
昭 和 4 7 年 3 月 1 0 日

昭和47年3月10日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称
新規ジフェニルフラン誘導体の製造法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数
3

3. 発 明 者

特許出願人と同じ

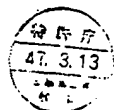
4. 特許出願人

住所 名古屋市昭和区島田一つ山1-58

氏名 吉 名 重 多 賀

5. 添附書類

- (1) 明 細 書 1通
- (2) 願 書 圖 本 1通



47 024866

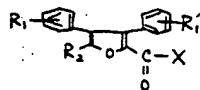
明 細 書

1. 発明の名称

新規ジフェニルフラン誘導体の製造法

2. 特許請求の範囲

1) 一般式



〔式中、 R_1 および R_2 は同一または異なり
水素原子、低級アルキル基、低級アルコ
キシ基、 R_2 は水素原子またはニトロ基、
 X はハロゲン原子または低級アルコキシ基
を意味する。〕

で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体

に、一般式 R_3-NH_2

〔式中、 R_3 は水素原子、アルキル基、シクロアル
キル基、アリール基、芳香族環基、アシルアミ
ノ基、アリルスルホニルアミノ基、アシルアミノ基、アミノ基、

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 48-91061

③ 公開日 昭48.(1973) 1127

② 特願昭 47-24866

② 出願日 昭47.(1972) 3.10

審査請求 未請求 (全13頁)

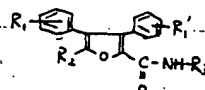
庁内整理番号

⑤ 日本分類

6563 44	16 E311
7306 44	16 E431
6762 44	16 E351
6762 44	16 E352
7138 44	16 E461
6224 44	30 B1
6224 44	30 C0

式 $-NH_2$ (Y はイオン性酸素原子、
 R_1 はアルキル基またはアリール基を意味する。
で表わされる基、または式 $-N=C(R_2)R_3$ (R_2, R_3
は同一または異なり、アリール基、アルキル基、または
水素原子を意味する。ただし、 R_2, R_3 は共に
水素原子ではない。) で表わされる基を意味
する。〕

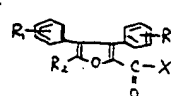
で表わされるアミン誘導体と反応せしめ、これを特
徴とする一般式



〔式中、 R_1, R_2 および R_3 は前掲と同じと
を意味する。〕

で表わされるジフェニルフラン誘導体の製造法。

2) 一般式

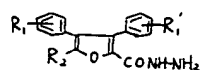


over

(式中、 R_1 および R_1' は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、または低級アルコキシ基と、 R_2 は水素原子、またはニトロ基と、 X はハロゲン原子、または低級アルコキシ基と意味する。)

で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体と、ヒドラジンと反応させて、

一般式



(式中、 R_1 、 R_1' 、 R_2 は前掲と同じものと意味する。)

で表わされるヒドラジン誘導体となり、これに一般式



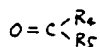
(式中、 R_3' はアシル基、またはアリールスルホニル基と、 X' はハロゲン原子と意味する。) で表わされるハロゲン化物と反応させることを特徴とする

一般式

意味する。

で表わされるヒドラジン誘導体となり、これに

一般式

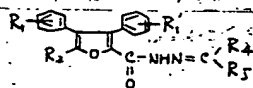


(式中、 R_4 および R_5 は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、またはフリル基と意味する。)

ただし、 R_4 、 R_5 は共に水素原子としない。

で表わされるアルデヒド、またはケトン誘導体と反応させることを特徴とする

一般式

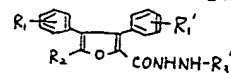


(式中、 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_4 および R_5 は前掲と同じものと意味する。)

で表わされるジフェニルフラン誘導体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

特開 昭48-91061 (2)

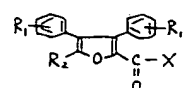


(式中、 R_1 、 R_1' 、 R_2 および R_3' は前掲と同じものと意味する。)

で表わされるジフェニルフラン誘導体の製造法。

3)

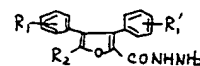
一般式



(式中、 R_1 および R_1' は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基と、 R_2 は水素原子、またはニトロ基と、 X はハロゲン原子、または低級アルコキシ基と意味する。)

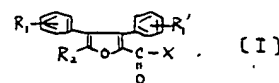
で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体とヒドラジンと反応させて

一般式



(式中、 R_1 、 R_1' および R_2 は前掲と同じものと

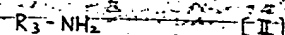
本発明は、一般式



(式中、 R_1 および R_1' は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基と、 R_2 は水素原子、またはニトロ基と、 X はハロゲン原子、または低級アルコキシ基と意味する。)

で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体

一般式

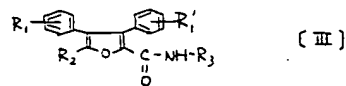


(式中、 R_3' は水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族環基、アシル基、アリールスルホニル基、アールアミル基、アシル基、式 $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-R$ (R はイッ、または、酸素原子、水素原子、アルキル基、またはアリール基と意味する。)) で表わされる基、または式 $-\text{N}=\text{C}(R_4)R_5$ (R_4 、 R_5 は同一または異なり、フリル基、アル

アル基 または 水素原子を意味する。ただし、 R_4, R_5 は共に水素原子ではない。) で表わされる基を意味する。]

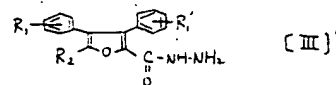
で表わされるアミン誘導体を反応せしめ、(b)とを特徴とする

一般式



[式中、 R_1, R_1', R_2 および R_3 は前掲に同じものを意味する。]

で表わされるジフェニルフラン誘導体を得、一般式 [III] における R_3 がアシル基である一般式

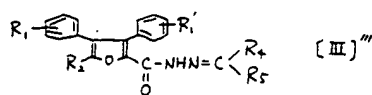


[式中、 R_1, R_1', R_2 および R_3 は前掲と同じものを意味する。]

で表わされるヒドラジン誘導体である場合には、

同じものを意味する。]

または、一般式



[式中、 R_1, R_1', R_2, R_4 および R_5 は前掲と同じものを意味する。]

で表わされる化合物を得ることを内容とする一般式 [III]、若しくは一般式 [III]', または一般式 [III]'' で表わされる新規ジフェニルカルボン酸誘導体の製造法に因するものである。

さらに詳細には、一般式 [I] で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体に適當な溶媒中で、一般式 [II] で表わされるアミン誘導体と反応せしめ、容易に目的とする一般式 [III] で表わされる新規ジフェニルフラン誘導体を製造することになる。

本反応に用いられる溶媒は原料物質 [I] および [II] の性状に応じて選択される。

これと一般式



[式中、 R_3 はアシル基 または アリールスルホニル基を、 X' はハロゲン原子を意味する。]

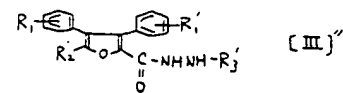
で表わされるハロゲン化物と反応せしめ、あるいは、一般式



[式中、 R_4 および R_5 は同一または異なり、水素原子、アルキル基、またはアリール基を意味する。ただし、 R_4, R_5 は共に水素原子ではない。]

で表わされるアルデヒド または ケトン誘導体と反応せしめ、

一般式



[式中、 R_1, R_1', R_2 および R_3' は前掲と

べきであるが、メタノール、エタノールの如きアルコール類、ジオキサン、ジエチルエーテルの如きエーテル類、ベンゼン、トルエンの如き芳香族炭化水素、プロピレン、ジプロメタンの如きハロゲンアルカン類、またはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ピリジン等が好ましい。

また、一般式 [I] において X がハロゲン原子である場合には、反応の結果生成するハロゲン化水素を反応系外を除く目的で塩基、例えばピリジンと等モル量用いるか、あるいは原料物質たる一般式 [II] で表わされるアミン誘導体 2 倍モル量使用するのが一般的である。

本反応は室温でも容易に進行するが、反応時間を短縮したり、反応を完了せしめるための目的で溶媒の沸点上で温度を上げて実施することもある。

かくして得られる一般式 [III] で表わされるジフェニルフラン誘導体の R_3 がアシル基である一般式 [III]' で表わされるヒドラジン誘導体の場合には

over

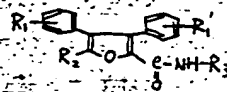
は、これと一般式〔Ⅳ〕で表わされるハロゲン化
物と、ベンゼン、トルエンの如き芳香族炭化水素、
ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランの如き
エーテル類、クロロホルム、ジクロルメタン等の如きハロゲン
アルカン類、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスル
ホキシド等の非プロトン性の無水溶媒中で、ピ
リジンの如き脱ハロゲン化剤の存在下、室温ない
しは溶媒の沸点で反応させれば、一般式〔Ⅲ〕
で表わされるジフェニルフラン誘導体を得る。

又、一般式〔Ⅲ〕で表わされるピリジン誘導体
をメタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、エーテル、ジオキ
サン、クロロホルム等の如き通常の溶媒中で、一般式
〔Ⅴ〕で表わされるアルデヒドまたはケトン誘導体と
室温ないしは溶媒の沸点で反応すれば、一般式
〔Ⅲ〕で表わされるジフェニルフラン誘導体を得る。
なお、一般式〔Ⅴ〕で表わされるアルデヒドまたは
ケトン誘導体自身を溶媒として兼用できるのは当
然である。

本発明方法と実施例とにより得られる化合

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイルクロライド
1.0g (0.003モル) の乾燥エーテル溶液 30ml に
攪拌下、*n*-プロピルアミン 0.35g (0.006モル) を
滴加する。室温にて 4 時間攪拌下に反応
後、析出した結晶を濾取し、水洗後メタノールに
再結晶すれば、*m.p.* 158~160°C、淡黄色ブツ
ム品の目的物 0.78g、を得られる。

同様にして次の化合物を得られる。



R_1, R_2, R_3	R_3 の <i>m.p.</i> (°C)	結晶性
H, H, NO_2, CH_3	184~186	淡黄色結晶
H, H, NO_2, C_6H_5	170~172	淡黄色結晶
$H, H, NO_2, C_6H_7(19)$	159~161	淡黄色結晶
H, H, NO_2, C_6H_{11}	164~166	淡黄色結晶

特開 昭48-91061 (4)

化合物は、新規化合物であり、抗菌、抗寄生虫作用を
有し、医薬あるいは動物薬として有用である。

次に実施例を挙げて、本発明を更に
具体的に説明する。

実施例 1. 3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フラン
カルボキシアミドの製法。

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイルクロライド 1.0g
(0.003モル) を乾燥エーテル 30ml に溶解し、水
冷下これに乾燥アンモニアガス を 5 分間導入する。
溶媒を留去し、殘留物を冷水で洗浄後エ
タノールに再結晶すれば、*m.p.* 237~239°C、
淡黄色針状品の目的物 0.60g、を得られる。

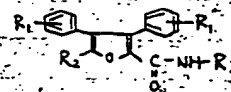
同様にして、無色針状品の 3,4-ジフェニ
ル-2-フランカルボキシアミド (*m.p.* 153~155°C)
を得られる。

実施例 2. 3,4-ジフェニル-5-ニトロ-N-*n*-プロ
ピル-2-フランカルボキシアミドの製法。

実施例 3. 3,4-ジフェニル-5-ニトロ-N-(4-メチル
フェニル)-2-フランカルボキシアミドの製法。

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイルクロライド 1.0g
(0.003モル) の乾燥エーテル溶液 30ml に攪拌下、
4-メチルアニリン 0.45g (0.003モル) のエーテル溶液
とピリジン数滴を加え、室温にて 5 時間反応
させる。反応後析出した結晶を濾取し、水洗
後エタノールとジオキサンの混合溶媒から再結晶
すれば、*m.p.* 223~225°C、黄色針状品の目的
物 0.89g、を得られる。

同様にして次の化合物を得られる。



61 (4)
係用を

ある。

更に

2-フラン

5.0g.

解し、水

等入す。

その後、

239°C

得られる。

-ジフェニ

53~155°C)

N-N-フ

製法。

-(4-メチル

法。

1.0g.

攪拌下、

テル溶液

同反応

水、洗

再結晶

の目的

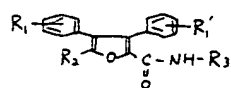
1.2。

特開 昭48-91061 (5)

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイルプロパノール 1.0g.

(0.003モル)の乾燥エーテル溶液 30ml.に、冷却
攪拌下、フロイン酸ヒドラジド 0.38g. (0.003モル)の
ピリジン溶液 5ml.を滴下し、室温で8時間攪
拌し反応させる。析出結晶を濾取し水洗後
メタノールに再結晶すれば、m.p. 178~180°C、黄
色柱状品の目的物 0.9g.を得られる。

同様に17 次の化合物を得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₃	m.p. (°C)	結晶形
H	H	H	NHCO-C ₆ H ₄ -CH ₃	185~186	無色ワックス
H	H	H	NHCO-C ₆ H ₄ -CH ₃	108~109	無色針状
H	H	NO ₂	NHCO-CH ₃	204~205	淡黄色針状
H	H	NO ₂	NHCO-C ₆ H ₄ -CH ₃	163~164 (分解)	淡黄色針状
H	H	NO ₂	NHCO-C ₆ H ₄ -Br	120~121	淡黄色針状
H	H	NO ₂	NHCO-C ₆ H ₄ -Cl	163~165 (分解)	淡黄色針状

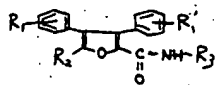
実施例 4. 1-(3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイル)-
2-フロイル ピラジンの製法。

H	H	NO ₂	NHCO-C ₆ H ₄ -Cl	200~202	淡黄色針状
H	H	NO ₂	NHCO-C ₆ H ₄ -CH ₃	238~240	淡黄色針状
H	H	NO ₂	NHCO-C ₆ H ₄ -CH ₃	248~250 (分解)	淡黄色針状

実施例 5. 3,4-ジフェニル-2-フロイン酸ヒドラジド
の製法。

3,4-ジフェニル-2-フロイン酸メチル 15g.
(0.05モル)と80%ヒドラジンヒドラート 20ml.とエ
タノール 200ml.に加え、1時間還流させ、反応
後析出結晶を濾取しエタノールに再結晶す
れば、m.p. 190~191°C、無色ワックスの目的物
11.8g.を得られる。

同様に17 次の化合物を得られる。

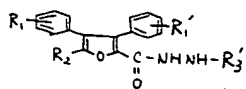





実施例 6. 1-(3,4-ジフェニル-2-フロイル)-2-フロ
イル ピラジンの製法。

3,4-ジフェニル-2-フロイン酸ヒドラジド 2.7g. (0.01モル)と2-フロイン酸ヒドラート 1.3g. (0.01モル)
を乾燥ベンゼン 10ml.中に加え、これにピリジン
0.8g.を滴下し、30分間還流させる。反応後
溶液を留置し、残留物を水洗後エタノールに再
結晶すれば、m.p. 185~186°C、無色ワックスの

目的物 3.0g. が得られる。

同様に12 次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₃ '	m.p. (°C)	結晶形
H	H	H	-CO-  -CH ₃	108~109	無色針状
H	H	NO ₂	-COCH ₃	204~205	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-CO-  -	178~180	黄色柱状
H	H	H	-SO ₂ -  -CH ₃	175~176	無色ワックス

実施例 7. 1-(3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロリル)-

2-(5-メチル-2-フロリル)ヒドラジンの製法。

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロリン酸ヒドラジンの

2.7g (0.01モル) と 5-メチル-2-フロリン酸 0.35g

1.4g (0.01モル) を乾燥エーテル 20ml に加え、

これに乾燥ピリジン 0.8g を滴下して室温にて

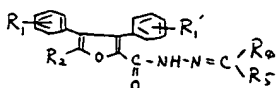
4時間反応させた。反応後溶媒を留去し、


残留物を水洗後、ベンゼンで再結晶すれば、

17. アセトンより再結晶すれば、m.p. 238~240°C、

黄色柱状品の目的物 0.8g. が得られる。

同様に12 次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₄	R ₅	m.p. (°C)	結晶形
H	H	H	CH ₃	CH ₃	158~160	無色針状
H	H	H	H	CH ₃	159~160	無色針状
H	H	H	H	(CH ₃) ₂	154~156	無色針状
H	H	H	H	CH ₃	184~186	無色針状
H	H	NO ₂	H	CH ₃	208~210	黄色針状
H	H	NO ₂	H	(CH ₃) ₂	162~164	黄色針状
H	H	NO ₂	H	CH ₃	212~214	黄色結晶
H	H	NO ₂	H		250~252	黄色結晶
OCH ₃	OCH ₃	H	CH ₃	CH ₃	143~145	無色針状

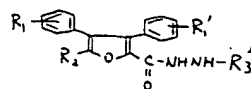
特許出願人






吉名重男

特開 昭48-91061 (6)

m.p. 163~164°C (分解)、淡黄色針状品の目的物 0.9g. が得られる。

同様に12 次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₃ '	m.p. (°C)	結晶形
H	H	NO ₂	-CO-  -Br	120~121	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-CO- 	163~165 (分解)	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-CO-  -Cl	200~202	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-CO- 	238~240	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-CO-  -NO ₂	248~250 (分解)	淡黄色針状

実施例 8. アセトン 3,4-ジフェニル-5-ニトロ-

2-フロリルヒドラジンの製法。

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロリン酸ヒドラ

ジド 1.0g (0.003モル) をアセトン 15ml と共に

15分間還流し、放冷後析出した結晶を濾取

手続補正書 (自発)

昭和47年12月15日

特許庁長官 井土 武 久 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許第24866号

2. 発明の名称

新規ジフェニルアミン誘導体の製造法

3. 補正をする者 特許出願人

住所 名古屋市昭和区島田一つ山1-58

氏名 吉名重男

4. 補正の対象

明細書

5. 補正の内容

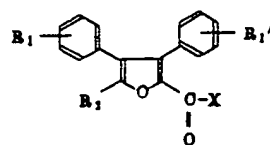
タイプ印字による全文訂正明細書を別紙のとおり提出する。

1. 発明の名称

新規ジフェニルフラン誘導体の製造法

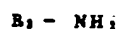
2. 特許請求の範囲

3. 一般式



〔式中、 B_1 および B_1' は同一または異なり水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を、 B_2 は水素原子またはニトロ基を、 X はハロゲン原子または低級アルコキシ基を意味する。〕

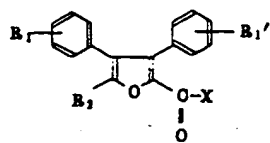
で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体に、一般式



〔式中、 B_1 、 B_1' 、 B_2 および B_3 は前掲と同じものを意味する。〕

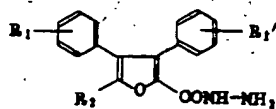
で表わされるジフェニルフラン誘導体の製造法。

3. 一般式



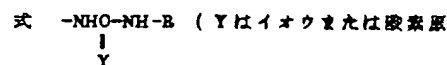
〔式中、 B_1 および B_1' は同一または異なり水素原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基を、 B_2 は水素原子またはニトロ基を、 X はハロゲン原子または低級アルコキシ基を意味する。〕

で表わされるジフェニルフランカルボン酸誘導体に、ヒドラジンを反応させ、一般式

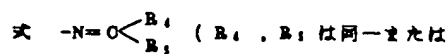


特開 昭48-91061 (7)

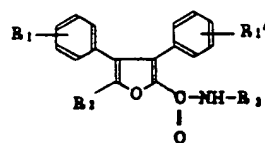
〔式中、 B_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族異項環基、アシルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、



子、 B は水素原子、アルキル基またはアリール基を意味する。) で表わされる基、または

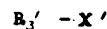


で表わされるアミン誘導体を反応せしめることを特徴とする一般式



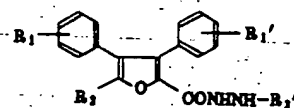
〔式中、 B_1 、 B_1' 、 B_2 は前掲と同じものを意味する。〕

で表わされるヒドラジン誘導体となし、これに一般式



〔式中、 B_3' はアシル基またはアリールスルホニル基を、 X' はハロゲン原子を意味する。〕

で表わされるハロゲン化物を反応させることを特徴とする一般式。

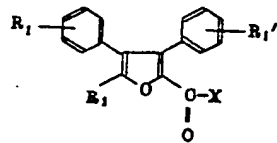


〔式中、 B_1 、 B_1' 、 B_2 および B_3' は前掲と同じものを意味する。〕

で表わされるジフェニルフラン誘導体の製造法。

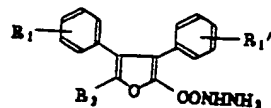
over

一般式



〔式中、 R_1 および R_1' は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を、 R_2 は水素原子またはニトロ基を、 X はハロゲン原子または低級アルコキシ基を意味する。〕

で表わされるシフエニルフランカルボン酸誘導体にヒドラジンを反応させて、一般式

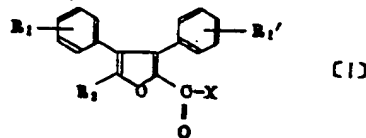


〔式中、 R_1 、 R_1' および R_2 は前掲と同じものを意味する。〕

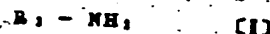
で表わされるヒドラジン誘導体となし、これに

2. 発明の詳細を説明

本発明は、一般式

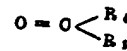


〔式中、 R_1 および R_1' は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基を、 R_2 は水素原子またはニトロ基を、 X はハロゲン原子または低級アルコキシ基を意味する。〕
で表わされるシフエニルフランカルボン酸誘導体



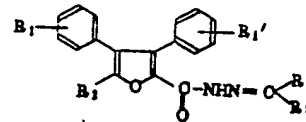
〔式中、 R_2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族異環基、アシルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、式 $-NHO-NH-R$ $\begin{matrix} | \\ Y \end{matrix}$

一般式



〔式中、 R_4 および R_5 は同一または異なり、水素原子、低級アルキル基、またはフリル基を意味する。ただし、 R_4 、 R_5 は共に水素原子でない。〕

で表わされるアルデヒドまたはケトン誘導体を反応させることを特徴とする一般式



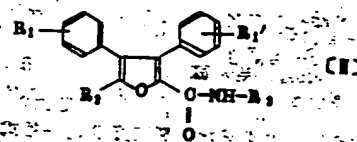
〔式中、 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_4 および R_5 は前掲と同じものを意味する。〕

で表わされるシフエニルフラン誘導体の製造法。

(Y はイオウまたは酸素原子、 R は水素原子、アルキル基またはアリール基を意味する。) で

表わされる基、または式 $-N=O \begin{matrix} R_4 \\ | \\ R_5 \end{matrix}$ (R_4 、 R_5 は同一または異なり、アリール基、アルキル基または水素原子を意味する。ただし、 R_4 、 R_5 は共に水素原子ではない。) で表わされる基を意味する。〕

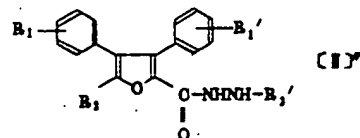
で表わされるアミン誘導体を反応せしめることを特徴とする一般式



〔式中、 R_1 、 R_1' 、 R_2 および R_5 は前掲と同じものを意味する。〕

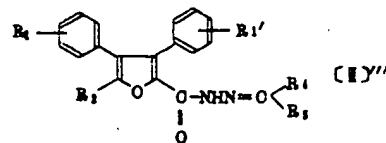
で表わされるシフエニルフラン誘導体を得、一般式 (II) における R_4 がアミノ基である一般式

ただし、 R_1 、 R_2 は共に水素原子でない。]
で表わされるアルデヒドまたはケトン誘導体を反
応させ、一般式



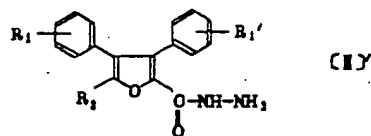
〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_1' 、 R_2 および R_2' は前掲と
同じものを意味する。〕

または、一般式



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_1' 、 R_2 および R_2' は前
掲と同じものを意味する。〕

で表わされる化合物を得ることを内容とする一般
式 (I)、若しくは一般式 (I')、または一般式
 (I'') で表わされる新規ジフェニルカルボン酸誘

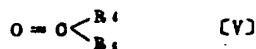


〔式中、 R_1 、 R_2 および R_2' は前掲と同じもの
を意味する。〕

で表わされるヒドラジン誘導体である場合には、
これと一般式



〔式中、 R_2' はアシル基またはアリールスルホニ
ル基を、また X' はハロゲン原子を意味する。〕
で表わされるハロゲン化物を反応させるか、ある
いは、一般式



〔式中、 R_1 および R_2 は同一または異なり、水
素原子、アルキル基またはアリール基を意味する。

導体の製造法に関するものである。

さらに詳細には、一般式 (I) で表わされるジフ
エニルフランカルボン酸誘導体に適当な溶媒中で、
一般式 (I) で表わされるアミン誘導体を反応させ
ればよく、容易に目的とする一般式 (I) で表わさ
れる新規ジフェニルフラン誘導体を製造すること
が出来る。

本反応に用いられる溶媒は原料物質 (I) および
 (I) の性状に応じて選択されるべきであるが、メ
タノール、エタノールの如きアルコール類、ジオ
キサン、ジエチルエーテルの如きエーテル類、ベ
ンゼン、トルエンの如き芳香族炭化水素、クロロ
ホルム、ジクロロメタンの如きハロゲンアルカン
類、またはジメチルホルムアミド、ジメチルスル
ホキサイド、ピリジン等が好ましい。

また、一般式 (I) において X がハロゲン原子で
ある場合には、反応の結果生成するハロゲン化水
素を反応系外に除く目的で塩基、例えばピリジン
を等モル量用いるか、あるいは原料物質たる一般

式 (I) で表わされるアミン誘導体 2 倍モル量使用
するのが一般的である。

本反応は室温でも容易に進行するが、反応時間
を短縮したり、反応を完結せしめるため用いた溶
媒の沸点まで温度を上げて実施することも出来る。

かくして得られる一般式 (I) で表わされるジフ
エニルフラン誘導体の R_2 がアミノ基である、一
般式 (I) で表わされるヒドラジン誘導体の場合に
は、これと一般式 (N) で表わされるハロゲン化物
を、ベンゼン、トルエンの如き芳香族炭化水素、
ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフ
ランの如きエーテル類、クロロホルム、ジクロロ
メタンの如きハロゲンアルカン類、ピリジン、ジ
メチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド等
の非プロトン性の無水溶媒中で、ピリジンの如き
弱ハロゲン化剤の存在下、室温ないしは溶媒の沸
点で反応させれば、一般式 (I'') で表わされるジ
フェニルフラン誘導体を得る。

また、一般式 (I') で表わされるヒドラジン誘

over

導体をメタノール、エタノール、ベンゼン、トルエン、エーテル、ジオキサン、クロロホルムの如き通常の溶媒中で、一般式〔V〕で表わされるアルデヒドまたはケトン誘導体と室温ないしは溶媒の沸点で反応すれば、一般式〔II〕で表わされるジフエニルフラン誘導体を得る。

なお、一般式〔V〕で表わされるアルデヒドまたはケトンそれ自身を溶媒として兼用できるのは当然である。

本発明方法を実施することにより得られる化合物は、新規化合物であり、抗菌、抗原虫作用を有し、医薬あるいは動物薬として有用である。

次に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。

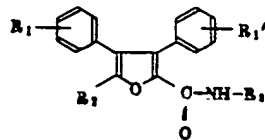
実施例 1

3, 4-ジフエニル-5-ニトロ-2-フランカルボキサミドの製法:

3, 4-ジフエニル-5-ニトロ-2-フロイ

~160℃、淡黄色プリズム晶の目的物0.78gが得られる。

同様にして次の化合物が得られる。



$R_1 \sim R_1' : R_2$	m.p. (°C)	結晶形
H H NO ₂ CH ₃	154~156	淡黄色板状
H H NO ₂ O ₂ H	170~172	淡黄色プリズム
H H NO ₂ C ₆ H ₅	189~191	淡黄色針状
H H NO ₂ C ₆ H ₁₁	164~166	淡黄色針状

特開 昭48-91061 (10)

ルクロライド1.0g (0.003モル)を乾燥エーテル30mlに溶解し、氷冷下これに乾燥アンモニアガスを5分間導入する。溶媒を留去し、残留物を冷水で洗浄後エタノールより再結晶すれば、m.p. 237~239℃、淡黄色針状晶の目的物0.60gが得られる。

同様にして、無色針状晶の3, 4-ジフエニル-2-フランカルボキサミド (m.p. 153~155℃) が得られる。

実施例 2

3, 4-ジフエニル-5-ニトロ-N-α-プロピル-2-フランカルボキサミドの製法:

3, 4-ジフエニル-5-ニトロ-2-フロイ
ルクロライド1.0g (0.003モル)の乾燥エーテル溶液30mlに攪拌下、α-プロピルアミン0.35g (0.006モル)を滴加する。室温にて4時間攪拌下に反応後、析出する結晶をろ取し、水洗後メタノールより再結晶すれば、m.p. 158

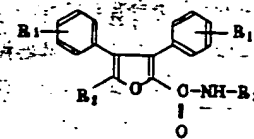
実施例 3

3, 4-ジフエニル-5-ニトロ-N-(4-メチルフェニル)-2-フランカルボキサミドの製法:

3, 4-ジフエニル-5-ニトロ-2-フロイ
ルクロライド1.0g (0.003モル)の乾燥エーテル溶液30mlに攪拌下、4-メチルアニリン0.45g (0.003モル)のエーテル溶液とピリジン数滴を加え、室温にて5時間反応させる。

反応後析出した結晶をろ取、水洗後エタノールとジオキサンの混合溶媒から再結晶すれば、m.p. 223~225℃、黄色針状晶の目的物0.89gが得られる。

同様にして次の化合物が得られる。



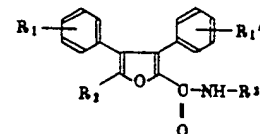
実施例4.

1-(3,4-ジフエニル-5-ニトロ-2-フロイル)-2-フロイルヒドラジンの製法:

3,4-ジフエニル-5-ニトロ-2-フロイルクロライド1.0g(0.003モル)の乾燥エーテル溶液30ccに冷却撹拌下、フロイン酸ヒドラジッド0.38g(0.003モル)のピリジン溶液5ccを滴下し、室温で8時間撹拌し反応させる。

析出結晶を採取し、水洗後メタノールより再結晶すれば、m.p. 178~180℃、黄色柱状晶の目的物0.9gが得られる。

同様に次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₃	m.p.(°C)	結晶形
H	H	NO ₂		218~219	黄色針状
H	H	NO ₂		181~183 (分解)	黄色針状
H	H	NO ₂		248~250	黄色針状
H	H	NO ₂		265~267	黄色針状
H	H	NO ₂		246~248	黄色プリズム
H	H	NO ₂		182~184	黄色プリズム
H	H	NO ₂		218~219	黄色針状
H	H	NO ₂		205~207	黄色針状
H	H	NO ₂		217~219	黄色針状
H	H	NO ₂		223~224	黄色針状
H	H	NO ₂		240~242	黄色針状
H	H	NO ₂		220~222	黄色針状
H	H	H		209~211	無色針状
H	H	H		160	無色針状

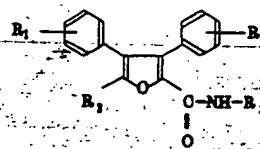
R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₃	m.p.(°C)	結晶形
H	H	H		188~186	無色プリズム
H	H	H		108~109	無色針状
H	H	NO ₂		204~205	淡黄色針状
H	H	NO ₂		163~164 (分解)	淡黄色針状
H	H	NO ₂		120~121	淡黄色針状
H	H	NO ₂		163~165 (分解)	淡黄色針状
H	H	NO ₂		200~202	淡黄色針状
H	H	NO ₂		238~240	淡黄色針状
H	H	NO ₂		248~250 (分解)	淡黄色針状





実施例5.

3,4-ジフエニル-2-フロイン酸ヒドラジッドの製法:

3,4-ジフエニル-2-フロイン酸メチルエステル15g(0.05モル)と80%ヒドラジンヒドラート20ccとをエタノール200ccに加え、1時間置かせ、反応後析出する結晶を採取し、エタノールより再結晶すれば、m.p. 190~191℃、無色プリズムの目的物1.8gが得られる。

同様に次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₂ '	m.p.(°C)	結晶形
H	H	NO ₂	NH ₂	168~170	黄色針状
P- OOCH ₃	P- OOCH ₃	H	NH ₂	154~160	無色針状
H	H	H	NHCO ₂ - 	178~176	無色プリズム
H	H	NO ₂	NH- 	207~209	黄色針状
H	H	H	NHCO ₂ NH ₂	213(分解)	無色針状
H	H	H	NHCO ₂ NHCH ₃	225(分解)	無色針状
H	H	H	NHCO ₂ NHO ₂ H ₂	228(分解)	無色針状
H	H	H	NHCO ₂ NH- 	219(分解)	無色針状
H	H	H	NHCO ₂ NH- 	205(分解)	無色針状

実施例6

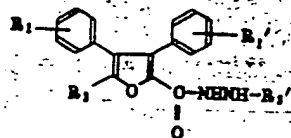
1-(3,4-ジフェニル-2-フロイル)-
2-フロイルヒドラジンの製法:
3,4-ジフェニル-2-フロイン酸ヒドラジ

実施例7

1-(3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-
フロイル)-2-(5-メチル-2-フロイル)
ヒドラジンの製法:

3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイ
ン酸ヒドラジッド2.7g(0.01モル)と5-メ
チル-2-フロイン酸クロライド1.4g(0.01
モル)を乾燥エーテル20mlに加え、これに乾燥
ピリジン0.8gを滴下して室温にて4時間反応さ
せる。反応後溶液を濾去し、残物を水洗後、ペ
ンセンより再結晶すれば、m.p. 163~164
°C(分解)、淡黄色針状品の目的物0.9gが得ら
れる。

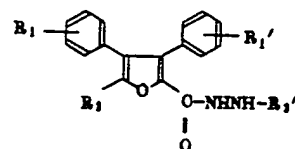
同様にして次の化合物が得られる。









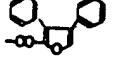

特開 昭48-91061(12)

ッド2.7g(0.01モル)と2-フロイン酸クロ
ライド1.3g(0.01モル)を乾燥ベンゼン10
mlに加え、これにピリジン0.8gを滴下し、30
分間還流させる。反応後溶液を濾去し、残物を
水洗後エーテルより再結晶すれば、m.p. 185
~186°C、無色プリズムの目的物3.0gが得ら
れる。

同様にして次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₂ '	m.p.(°C)	結晶形
H	H	H	-COO-  -CH ₃	108~109	無色針状
H	H	NO ₂	-COOCH ₃	204~205	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-COO- 	178~180	黄色柱状
H	H	H	-SO ₂ -  -CH ₃	175~176	無色プリズム

R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₂ '	m.p.(°C)	結晶形
H	H	NO ₂	-COO-  -Br	150~151	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-COO- 	163~165 (分解)	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-COO-  -OI	200~202	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-COO- 	238~240	淡黄色針状
H	H	NO ₂	-COO- 	248~250 (分解)	淡黄色針状

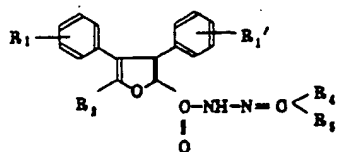
実施例8

アセトン 3,4-ジフェニル-5-ニトロ-
2-フロイルヒドラジンの製法:
3,4-ジフェニル-5-ニトロ-2-フロイ
ン酸ヒドラジッド1.0g(0.003モル)をアセ
トン15mlと共に15分間還流し、放冷後析出
した結晶を濾取して、アセトンより再結晶すれば、

1 (12)
 設ク
 ン 10
 し、30
 留能
 . 185
 が得ら

m.p. 238~240℃、黄色柱状晶の目的物 0.8
 g が得られる。

同様にして次の化合物が得られる。



R ₁	R ₁ '	R ₂	R ₄	R ₅	m.p. (°C)	結晶形
H	H	H	CH ₃	CH ₃	156~160	無色針状
H	H	H	H	O ₂ H ₁	159~160	無色針状
H	H	H	H	O ₂ H _{7(a)}	154~156	無色針状
H	H	H	H	CH ₃	184~186	無色針状
H	H	NO ₂	H	O ₂ H ₁	208~210	黄色針状
H	H	NO ₂	H	O ₂ H _{7(a)}	162~164	黄色針状
H	H	NO ₂	H	CH ₃	212~214	黄色結晶
H	H	NO ₂	H		220~222	黄色結晶
		H	CH ₃	CH ₃	143~145	無色針状

特許出願人

吉 名 重 多 賀

特開 昭48-91061(13)

1 晶 形

色 針 状

黄色針状

色 柱 状

色 プラズマ

結 晶 形

無黄色針状

無黄色針状

無黄色針状

無黄色針状

無黄色針状

トロー

フロイ

をアセ

析出し

れば、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)